

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 12 235.7
Anmeldetag: 06. März 2001
Anmelder/Inhaber: Schott Glas,
Mainz/DE
Bezeichnung: Keramik-Kochfeld
IPC: H 05 B 3/74

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 14. Februar 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

A handwritten signature in black ink, likely belonging to the President of the German Patent and Trademark Office at the time.

Brand

WITTE, WELLER & PARTNER

Patentanwälte

Rotebühlstraße 121 · D-70178 Stuttgart

Anmelder:

Schott Glas
Hattenbergstrasse 10

D-55122 Mainz

5. März 2001
4823P101 SG-rc

Keramik-Kochfeld

Die Erfindung betrifft ein Keramik-Kochfeld mit einer Kochplatte aus Glaskeramik oder Glas, mit einer elektrischen Heizleiterschicht, mit einer Isolierschicht zwischen der Kochplatte und der Heizleiterschicht, und mit einer elektrisch leitfähigen Zwischenschicht zwischen der Kochplatte und der Isolierschicht.

Ein derartiges Keramik-Kochfeld ist aus der DE 31 05 065 C2 und aus der US 6 037 572 bekannt.

Die Kochplatte gemäß der DE 31 05 065 C2 besteht aus Glaskeramik, auf deren Unterseite eine metallische Schicht zum Beispiel durch ein Spritzverfahren aufgebracht ist, auf der wiederum eine keramische Isolierschicht gleichfalls durch ein Spritzverfahren aufgebracht ist, auf der schließlich ein Heizleiterelement aufgedampft oder in einem Spritzverfahren aufgebracht ist.

Bekanntlich besitzen Glaskeramiken, die für Kochfelder verwendet werden, eine NTC-Charakteristik, d.h. bei ansteigenden Temperaturen nimmt die elektrische Leitfähigkeit merklich zu. Um einen Stromfluß zwischen einem metallischen Topf bzw. der Oberfläche der Kochplatte und dem Heizleiter zu unterbinden, ist deshalb eine elektrische Isolationsschicht zum Betrieb eines solchen Kochsystems Voraussetzung. Um die notwendigen Sicherheitsanforderungen zu erfüllen, muß das System bei Betriebstemperaturen eine Durchschlagsfestigkeit von 3 750 Volt aufweisen.

Da solche keramischen Kochfelder für Betriebstemperaturen von bis zu etwa 600° C ausgelegt sein müssen, können sich erhebliche Probleme aufgrund der Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien ergeben. Während der thermische Ausdehnungskoeffizient für eine Glaskeramik, etwa für eine Glaskeramik der Marke Ceran® von Schott in der Größenordnung von $\pm 0,15 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ liegt, sind die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von keramischen Materialien deutlich höher. So beträgt der thermische Ausdehnungskoeffizient α für Al_2O_3 beispielsweise etwa $8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Dagegen liegen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Metallen noch deutlich höher.

Als Auftragsverfahren für die einzelnen Schichten ist u.a. das thermische Spritzen bekannt geworden, da hiermit auf relativ kostengünstige Weise die unterschiedlichsten Materialien aufgetragen werden können. Durch die hohe Geschwindigkeit und die hohe Temperatur wird dabei auch meist eine ausreichend gute Haftung erreicht.

Sollen jedoch Schichten einer Dicke von mehr als etwa 100 μm aufgetragen werden, so ergeben sich gerade aufgrund der Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Glaskeramik und den anderen Schichten meist erhebliche Haftungsprobleme. So lassen sich beispielsweise Aluminiumoxid-Schichten, die die notwendige Durchschlagsfestigkeit aufweisen und somit eine Dicke in der Größenordnung von einigen hundert μm besitzen, zwar ohne weiteres durch thermisches Spritzen erzeugen, jedoch ergeben sich hierbei in der Regel Rißbildungen oder die Schichten neigen zum Abplatzen während des Gebrauchs, da infolge der schnellen Temperaturveränderungen während des Betriebs erhebliche thermische Spannungen entstehen.

Die Anforderungen an die Durchschlagsfestigkeit können reduziert werden, wenn gemäß der DE 31 05 065 C2 oder gemäß der US 6 037 572 zwischen der Isolierschicht und der Kochplatte eine elektrische leitfähige Schicht aufgebracht wird, die geerdet wird. In einem solchen Fall reicht für die keramische Isolierschicht eine Durchschlagsfestigkeit von etwa 1500 Volt aus, um die notwendige Betriebssicherheit nach VDE zu gewährleisten.

Auf diese Weise kann die Schichtdicke der keramischen Isolierschicht deutlich reduziert werden, wodurch die Probleme auf-

grund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungen vermindert werden.

Andererseits hat die Verwendung einer metallischen Zwischenschicht gemäß der DE 31 05 065 C2 oder gemäß der US 6 037 572 den Nachteil, daß eine weitere Schicht in den Verbund eingeführt wird, die nochmals einen erheblich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als die Kochplatte besitzt, wodurch die Stabilität des Gesamtsystems nachteilig beeinflußt wird.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, ein Keramik-Kochfeld gemäß der eingangs genannten Art derart zu verbessern, daß die Betriebssicherheit des Keramik-Kochfeldes verbessert wird und eine gute Langzeitbeständigkeit im rauen Alltagsbetrieb gewährleistet ist.

Diese Aufgabe wird bei einem Keramik-Kochfeld gemäß der eingangs genannten Art erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Zwischenschicht eine thermisch gespritzte Schicht aus einer elektrisch leitfähigen Keramik oder aus einem Cermet ist.

Die Aufgabe der Erfindung wird auf diese Weise vollkommen gelöst.

Durch die Ausbildung der Zwischenschicht in Form einer elektrisch leitfähigen Keramik wird eine erheblich bessere Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten der Zwischenschicht an den Ausdehnungskoeffizienten der Kochplatte erreicht, der nahezu null beträgt, da der Ausdehnungskoeffizient von geeigneten keramischen Materialien deutlich niedriger ist als der Ausdehnungskoeffizient von Metallen. Auch bei der Verwendung einer

Cermet-Schicht ergibt sich hierbei infolge der in eine metallische Matrix eingelagerten Keramik-Teilchen eine verringerte thermische Ausdehnung, wodurch die thermischen Spannungen reduziert werden.

Während bei der Verwendung einer Cermet-Schicht eine besonders gute elektrische Leitfähigkeit erreicht werden kann, muß gegebenenfalls bei der Verwendung einer elektrisch leitfähigen Keramik eine etwas reduzierte Leitfähigkeit in Kauf genommen werden. Jedoch hat die Verwendung einer elektrisch leitfähigen Keramik als Zwischenschicht den weiteren Vorteil, daß die Keramik von der Materialauswahl her besser an die Glaskeramik der Kochplatte angepaßt werden kann, wobei durch eine gezielte Materialauswahl eine besonders gute Haftung und geringe thermische Spannungen im Gebrauch erzielt werden können.

In vorteilhafter Weiterbildung der Erfindung ist die Zwischenschicht eine Oxidschicht, die durch Sauerstoffverlust beim thermischen Spritzen elektrisch leitfähig ist.

Hierbei kann die Zwischenschicht insbesondere aus TiO_2 , aus einer Mischung von Al_2O_3 mit einem Anteil an TiO_2 von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 90 Gew.-%, aus ZrO_2 , aus einer Mischung von Al_2O_3 mit ZrO_2 mit einem Anteil an ZrO_2 von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 90 Gew.-%, aus einer Mischung von TiO_2 und ZrO_2 , oder aus einer Mischung von Al_2O_3 mit TiO_2 und ZrO_2 mit einem Anteil von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 90 Gew.-% an TiO_2 und ZrO_2 , hergestellt sein.

Diese Zwischenschichten aus TiO_{2-x} , ZrO_{2-x} oder aus Mischungen von Al_2O_3 mit TiO_{2-x} und/oder ZrO_{2-x} weisen eine besonders gute Haftung an einer Glaskeramik-Oberfläche auf. Durch das thermische Spritzen wird der Sauerstoffanteil soweit verringert, daß dieses Material elektrisch leitfähig wird.

So ergibt sich beispielsweise für TiO_{2-x} mit $x \leq 0,1$ eine Volumenleitfähigkeit von etwa $10^3 \text{ Ohm} \times \text{cm}$ bis etwa $5 \times 10^2 \text{ Ohm} \times \text{cm}$ (bei Raumtemperatur). Infolge der relativ geringen thermischen Ausdehnung von TiO_{2-x} und der besonders guten Affinität von TiO_{2-x} zur Glaskeramik erscheint besonders TiO_{2-x} zur Verwendung als leitfähige Zwischenschicht geeignet.

Darüber hinaus sind jedoch auch die anderen genannten Materialien ohne weiteres verwendbar, wobei auch andere, chemisch ähnliche Oxide geeignet erscheinen, die während des thermischen Spritzens einen ausreichend hohen Sauerstoffverlust erleiden, um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu erhalten.

Wie bereits erwähnt, kann die Zwischenschicht auch aus einem Cermet mit einer Metall-Matrix hergestellt sein. Dabei weist die Metall-Matrix vorzugsweise wenigstens einen der Bestandteile Nickel, Kobalt und Chrom auf.

In vorteilhafter Weiterbildung dieser Ausführung ist die Zwischenschicht aus einem Cermet mit einer Metall-Matrix hergestellt, die eine Legierung aus den Hauptbestandteilen Nickel, Kobalt und Chrom ist.

Hierbei können ferner in die Metall-Matrix Partikel aus Carbid, wie etwa aus Wolfram-Carbid, Chrom-Carbid oder dergleichen, eingelagert sein.

Mit einem derartigen Cermet ergibt sich eine gute elektrische Leitfähigkeit der Zwischenschicht, wobei gleichzeitig durch die keramischen Einlagerungen der thermische Ausdehnungskoeffizient gegenüber einer reinen Metall-Matrix erheblich erniedrigt ist. Die betreffende Metall-Matrix weist ferner eine gute Haftung auf einer Glaskeramik-Oberfläche auf und ist infolge der erhöhten Duktilität geeignet, gewisse thermische Spannungen, die im Betrieb auftreten, aufzufangen bzw. abzubauen.

In zusätzlicher Weiterbildung der Erfindung ist zwischen der elektrisch leitfähigen Zwischenschicht und der Kochplatte eine keramische Haftvermittlerschicht vorgesehen.

Diese Haftvermittlerschicht besteht vorzugsweise aus Aluminiumoxid, aus Titanoxid oder aus Mischungen hiervon und ist vorzugsweise durch thermisches Spritzen aufgetragen.

Insbesondere bei Verwendung eines Cermet-Materials als Zwischenschicht führt eine Haftvermittlerschicht zu einer nochmals verbesserten Haftung auf der Glaskeramikoberfläche, wodurch sich insgesamt ein äußerst stabiler Schichtenverbund ergibt, der eine sehr gute Temperaturbeständigkeit und Temperaturwechselfestigkeit aufweist.

Die Isolierschicht, die auf die Zwischenschicht aufgetragen ist, besteht vorzugsweise aus Cordierit oder aus Mullit und ist vorzugsweise durch thermisches Spritzen aufgetragen.

Die Verwendung dieser Keramiken zur Erzeugung der Isolierschicht hat den Vorteil eines relativ geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der zwischen etwa $4,3$ und $5,0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ für Mullit liegt und zwischen etwa $2,2$ und $2,4 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ für Cordierit. Infolge des geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ergeben sich geringere Spannungen in Verbund mit der Kochplatte aus Glaskeramik.

Grundsätzlich lassen sich natürlich auch andere keramische Materialien zur Erzeugung der keramischen Isolierschicht verwenden, etwa Al_2O_3 , jedoch ergeben sich bei den vorgenannten Materialien besondere Vorteile wegen des geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der gleichzeitig ausreichend hohen Durchschlagfeldstärke.

Es versteht sich, daß die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen oder in Alleinstellung verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

Weitere Merkmale und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele unter Bezugnahme auf die Zeichnung. Es zeigen:

Fig. 1 einen Querschnitt durch ein erfindungsgemäßes Keramik-Kochfeld in einer ersten Ausführung und

Fig. 2 einen Querschnitt durch ein erfindungsgemäßes Keramik-Kochfeld in einer gegenüber Fig. 1 abgewandelten Ausführung.

In Fig. 1 ist ein erfindungsgemäßes Keramik-Kochfeld im Querschnitt dargestellt und insgesamt mit der Ziffer 10 bezeichnet.

Es versteht sich, daß die Darstellung lediglich beispielhafter Natur ist und daß insbesondere die Größenverhältnisse nicht maßstabsgerecht sind.

Das Keramik-Kochfeld weist eine Kochplatte 12 aus Glaskeramik, etwa aus Ceran® auf. Diese Kochplatte 12 dient zur Aufnahme von Kochgefäßen. Auf der Unterseite der Kochplatte 12 ist an verschiedenen Stellen jeweils eine Kochstelle erzeugt. Für Haushaltszwecke sind dabei typischerweise vier oder gegebenenfalls fünf Kochstellen auf einem Keramik-Kochfeld vorgesehen. In den Figuren 1 und 2 ist nur jeweils eine Kochstelle gezeigt. Auf die Unterseite der Kochplatte 12 wurde durch thermisches Spritzen eine Zwischenschicht aus TiO_2 aufgetragen. Dies kann beispielsweise durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) mit einer Schichtdicke von etwa 50 - 250 μm erfolgen. Der Auftrag der jeweiligen Schichten erfolgt vorzugsweise nur im Bereich der jeweiligen Kochstellen, um die Gesamtspannungen möglichst gering zu halten.

Vor dem thermischen Spritzen wird die Glaskeramik gesäubert, z.B. mit Aceton entfettet. Auf die beim thermischen Spritzen sonst übliche Vorbehandlung durch Sandstrahlen wird verzichtet, da dies zu einer Schädigung der Glaskeramik führen würde.

Nach der Erzeugung der Zwischenschicht 14 wird auf diese wiederum durch atmosphärisches Plasmaspritzen eine Isolierschicht 16 aufgespritzt, die vorzugsweise aus Cordierit ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) oder aus Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) besteht.

Die Schichtdicke der Isolierschicht 16 hängt von der gewünschten Durchschlagsfestigkeit und dem verwendeten Material ab und liegt zwischen etwa 100 und 500 μm , vorzugsweise zwischen etwa 150 und 300 μm .

Auf der Isolierschicht wird anschließend eine Heizleiterschicht 18, etwa in Form eines mäanderförmig gewundenen Heizleiters 20 erzeugt. Der Heizleiter 20 kann etwa in bekannter Weise durch ein Siebdruckverfahren aufgebracht werden, wobei durch einen glasigen Anteil von meist mehr als 5 % die Fließtemperaturen beim Schichteneinbrand derart gesenkt werden können, daß sich Einbrenntemperaturen zwischen etwa 500 und 850° C ergeben, wobei eine dichte, geschlossene Leiterschicht entsteht.

Alternativ hierzu kann auch die Heizleiterschicht 18 durch thermisches Spritzen erzeugt werden. Hierzu wird zunächst mit einem üblichen Maskierverfahren der nicht zu beschichtende Teil maskiert und sodann die freiliegenden Teile durch thermisches Spritzen mit dem Heizleitermaterial beschichtet.

Der zuvor abgedeckte Teil kann anschließend entfernt werden, so daß ein gewundener Heizleiter 20 entsteht, dessen einzelne Heizleiterbahnen voneinander isoliert sind.

Die Zwischenschicht 14, die aus TiO_2 durch thermisches Spritzen aufgetragen wird, wird infolge des hohen Sauerstoffverlustes des Titanoxids während des Spritzvorgangs elektrisch leitfähig. Dabei stellt sich eine Volumenleitfähigkeit von etwa $10^3 \text{ Ohm} \times \text{cm}$ bis etwa $5 \times 10^2 \text{ Ohm} \times \text{cm}$ (bei RT) ein. Dies reicht aus, um die Zwischenschicht 14 wirksam erden zu können, wie durch die Verbindung mit Masse 22 in Fig. 1 angedeutet ist. Dadurch

wird die für die Isolierschicht 16 erforderliche Durchschlagsfestigkeit auf etwa 1500 Volt reduziert. Im Fehlerfall wird bei einem Durchschlag vom Heizleiter 20 auf die Kochplatte 12 ein an sich bekannter, hier nicht dargestellter Sicherheitsschalter ausgelöst.

Eine Abwandlung des Keramik-Kochfeldes ist in Fig. 2 dargestellt und insgesamt mit der Ziffer 10' bezeichnet.

Wiederum ist auf die aus Glaskeramik, etwa Ceran®, bestehende Kochplatte 12 an der Unterseite eine elektrisch leitfähige Zwischenschicht 14' aufgebracht. Diese Zwischenschicht 14', bei der es sich um eine Cermet-Schicht handelt, ist jedoch durch eine auf die Kochplatte 12 aufgespritzte Haftvermittlerschicht 24 getrennt.

Die Haftvermittlerschicht 24 besteht vorzugsweise aus Al_2O_3 oder aus einer Mischung von Al_2O_3 und TiO_2 , z.B. 97 Gew.-% Al_2O_3 und 3 Gew.-% TiO_2 . Die Haftvermittlerschicht 24 wird mit einer Schichtdicke von etwa 10 bis 150 μm thermisch gespritzt, vorzugsweise durch APS. Die bevorzugte Schichtdicke liegt in der Größenordnung von etwa 30 bis 100 μm . Auf die Haftvermittlerschicht 24 wird anschließend eine Cermet-Schicht bestehend aus einer Nickel/Kobalt/Chrom-Legierung mit eingelagerten Carbid-Partikeln (Wolframcarbid, Chromcarbid etc.) aufgespritzt. Die Zwischenschicht 14' wird mit einer Schichtdicke von ca. 50 bis 250 μm , vorzugsweise etwa 50 bis 100 μm erzeugt. Hierauf werden dann anschließend die Isolierschicht 16 und die Heizleiter-schicht 18 in der zuvor anhand von Fig. 1 bereits beschriebenen Weise aufgebracht.

Wie aus den Figuren gemäß Fig. 1 und Fig. 2 erkennbar, laufen die einzelnen übereinander liegenden Schichten jeweils am Randbereich allmählich aus und gehen so stetig zur jeweils darunter liegenden Schicht über. Außerdem nimmt die Gesamtfläche der einzelnen Schichten zur Heizleiterschicht hin jeweils ab. Auf diese Weise ergeben sich günstige Spannungsverhältnisse in den Randbereichen der jeweiligen Schichten, um so einer Delamination der Schichten entgegenzuwirken.

In Fig. 1 ist zusätzlich noch eine ringförmige Vertiefung 26 dargestellt, die die Zwischenschicht 14 an deren Randbereich ringförmig umschließt.

Durch diese geringe Vertiefung können Spannungen, die zwischen der Kochplatte 12 und der Zwischenschicht 14 entstehen, aufgenommen und teilweise abgebaut werden.

Patentansprüche

1. Keramik-Kochfeld mit einer Kochplatte (12) aus Glaskeramik oder Glas, mit einer elektrischen Heizleiterschicht (18), mit einer Isolierschicht (16) zwischen der Kochplatte (12) und der Heizleiterschicht (18), und mit einer elektrisch leitfähigen Zwischenschicht (14) zwischen der Kochplatte (12) und der Isolierschicht (16), dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht (14) eine thermisch gespritzte Schicht aus einer elektrisch leitfähigen Keramik oder aus einem Cermet ist.
2. Keramik-Kochfeld nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht (14) eine Oxidschicht ist, die durch Sauerstoffverlust beim thermischen Spritzen elektrisch leitfähig ist.
3. Keramik-Kochfeld nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht (14) aus TiO_2 , aus einer Mischung von Al_2O_3 mit einem Anteil an TiO_2 von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 90 Gew.-%, aus ZrO_2 , aus einer Mischung von Al_2O_3 mit ZrO_2 mit einem Anteil an ZrO_2 von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 90 Gew.-%, aus einer Mischung von TiO_2 und ZrO_2 , oder aus einer Mischung von Al_2O_3 mit TiO_2 und ZrO_2 mit einem Anteil von mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise von mindestens 90 Gew.-% an TiO_2 und ZrO_2 hergestellt ist.

4. Keramik-Kochfeld nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht (14) aus einem Cermet mit einer Metall-Matrix hergestellt ist, die wenigstens einen der Bestandteile Nickel, Cobalt und Chrom enthält.
5. Keramik-Kochfeld nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zwischenschicht (14) aus einem Cermet mit einer Metall-Matrix hergestellt ist, die eine Legierung aus den Hauptbestandteilen Nickel, Cobalt und Chrom ist.
6. Keramik-Kochfeld nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß in die Metallmatrix Partikel aus Carbid, wie etwa aus Wolframcarbid, Chromcarbid oder dergleichen, eingelagert sind.
7. Keramik-Kochfeld nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen der elektrisch leitfähigen Zwischenschicht (14) und der Kochplatte eine keramische Haftvermittlerschicht (24) vorgesehen ist.
8. Keramik-Kochfeld nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht (24) aus Aluminiumoxid, aus Titanoxid oder aus Mischungen hiervon thermisch gespritzt ist.
9. Keramik-Kochfeld nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Isolierschicht (16) aus Cordierit oder aus Mullit besteht und vorzugsweise durch thermisches Spritzen aufgetragen ist.

